

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. August 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/075548 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08K 3/00**,
C09D 5/03, C08L 67/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2005/000036

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Februar 2005 (04.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A 181/2004 6. Februar 2004 (06.02.2004) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **TIGERWERK LACK- UND FARBENFAB-
RIK GMBH & CO.KG** [AT/AT]; Negrellistrasse 36,
A-4600 Wels (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMIDT, Thomas**
[AT/AT]; Stelzhamerstrasse 18, A-4600 Wels (AT).
HEMEDINGER, Gerald [AT/AT]; Pointengasse
10-12/2/1, A-1170 Wien (AT). **REICH, Gerhard**
[AT/AT]; Herderstrasse 29, A-4600 Wels (AT).

(74) Anwälte: **BARGER, Werner** usw.; Mahlerstr. 9, A-1015
Wien (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYESTER RESINS CONTAINING NANOSCALE ADDITIVES FOR
COATING POWDERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYESTERHARZEN MIT NANOSKALIGEN ZUSATZSTOF-
FEN FÜR PULVERLACKE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyester resins containing nanodispersed nanoscale additives as a
binder for coating powders. According to said method, the nanoscale additives are introduced into the reaction batch in the course
of resin synthesis in the form of a suspension in a liquid outer phase. The invention further relates to a method for producing coating
powder formulations based on polyester resins as a binder component and optional pigments, fillers, and additives that are common
for coating powders, the polyester resins used containing nanodispersed nanoscale additives. Also disclosed is a coating powder
formulation based on polyester resins as a binder component and optional pigments, fillers, and additives that are common for coating
powders, said coating powder formulation containing nanodispersed nanoscale additives in the binder matrix.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers
verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, wobei die nanoskaligen Zusatzstoffe in Form einer Suspen-
sion in einer flüssigen äußeren Phase in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese eingeführt werden. Die Erfindung betrifft
auch ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverlackformulierung auf Basis von Polyesterharzen als Bindemittelkomponente sowie
gegebenenfalls von für Pulverlacke üblichen Pigmenten, Füllstoffen und Additiven, wobei Polyesterharze eingesetzt werden, die
nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthalten. Die Erfindung umfasst auch eine Pulverlackformulierung auf Basis von Po-
lyesterharzen als Bindemittelkomponente sowie gegebenenfalls von für Pulverlacke üblichen Pigmenten, Füllstoffen und Additiven,
wobei die Pulverlackformulierung in der Bindemittelmatrix nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthält.

WO 2005/075548 A2

Verfahren zur Herstellung von Polyesterharzen mit nanoskaligen Zusatzstoffen für Pulverlacke

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von nanoskalige
5 Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für
Pulverlacke. Weiters betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer
Pulverlackformulierung sowie eine Pulverlackformulierung selbst.

Pulverlacke haben aufgrund der hohen Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sowie der
10 günstigen Beurteilung aus Sicht des Umweltschutzes bei der Beschichtung von
Materialien wie Metall, Glas, Keramik, etc., breite Anwendung gefunden.

Eine Vielzahl unterschiedlicher Bindemittelsysteme, Pigmente, Füllstoffe und Additive
haben in der Vergangenheit Pulverlacken die unterschiedlichsten Anwendungen
15 erschlossen. Beispielsweise sind dekorative Überzüge, Korrosionsschutzsysteme,
hitzeresistente Beschichtungen, wetterfeste Lackierungen an Fassaden und Fahrzeugen
sowie vielfältige funktionale Überzüge im glänzenden bis matten, glatten bis
strukturierten Finish heute längst Stand der Technik.

20 Mit der zunehmenden Verfügbarkeit nanoskaliger Feststoffe – das sind solche mit einer
charakteristischen Teilchengröße $< 1 \mu\text{m}$ und bevorzugt von $< 0,1 \mu\text{m}$ –, die aufgrund
hochspezifischer Eigenschaftsprofile den sie enthaltenden Materialien vielfältige und
bisher unerreichte Charakteristika verleihen können, besteht die Möglichkeit, Pulverlacke
mit weiteren speziellen Eigenschaften, die bislang nicht existierten, bereitzustellen und
25 ihnen somit völlig neuartige Anwendungen zu erschließen. Beispiele für Pulverlacke,
welche Nanopartikel enthalten, liefern etwa EP 1 164 159 A1, EP 1 361 257 A1 und
WO 02/051922 A2. Nach dem in diesen Dokumenten geoffenbarten Stand der Technik ist
allerdings keine nähere Lehre über Art und Form der Verteilung der Nanopartikel im
Pulverlack abzuleiten, wobei sich diese Offenbarungen auch gar nicht mit der
30 Problematik einer unregelmäßigen und lückenhaften Verteilung der Nanopartikel im
Pulverlack auseinandersetzen..

Es ist aus ökologischen wie ökonomischen Gründen oftmals sehr wünschenswert,
bestimmte Rohstoffe in möglichst geringen Menge zu verwenden. Häufig ist auch die mit

geringem Materialeinsatz verbundene Unauffälligkeit der Anwendung die entscheidende Motivation, mit minimalen Zusatzmengen auszukommen.

Nanoskalige Teilchen kommen diesem Bestreben sehr entgegen. Aufgrund ihrer äußerst hohen spezifischen Oberfläche (Fläche/Masse, z.B. m^2/g) sind sie überall dort hochwirksam, wo es beispielsweise darum geht, über ihre Oberfläche in Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung aus der Umgebung zu treten oder im Wege der Diffusion einen stetigen Materialfluss an die sie umgebende Matrix abzugeben. Daneben lassen sie sich in anderen Stoffen bis in den submikroskopischen Bereich hinein gleichmäßig verteilen, was innerhalb eines solchen Materials zu einem um Größenordnungen homogeneren Eigenschaftsprofil führt als die Verteilung mikroskaliger Partikel. Aufgrund ihrer besonderen Feinheit sind sie nicht nur als solche unsichtbar, die sie enthaltenden Stoffe weisen häufig nicht einmal eine Trübung auf und erscheinen transparent. Aufgrund von Quanteneffekten besitzen Nanopartikel meist neue und andere Eigenschaften als die Mikro- und Bulkmaterialien gleicher Chemie.

Nanopartikuläres Titandioxid und Zinkoxid absorbieren bereits in Konzentrationen, welche aus coloristischer Sicht ohne Relevanz sind, UV-Strahlung. Damit versetzte Beschichtungen vermögen den Untergrund zuverlässig und – im Gegensatz zu organischen UV-Absorbern, welche mit der Zeit abgebaut werden - dauerhaft vor energiereichen und materialschädigenden UV-Strahlen abzusichern. Nanokristallines Zinn-dotiertes Indium-Oxid (ITO) besitzt gemäß der Broschüre „NRC Trade Trends“, Ausgabe 2, Oktober 2002, Seite 15 der Fa. Nordmann, Rassmann GmbH, die ein speziell Nano@ITO genanntes ITO betreffen, eine Reihe besonderer Eigenschaften wie Transparenz, gekoppelt mit elektrischer Leitfähigkeit, Antistatik, elektromagnetischer Abschirmung und Adsorption/Reflexion der Wärmestrahlung. Die nach Händlerangaben gegebene Redispergierbarkeit von Nano@ITO kann zur Veredelung von Polymeren oder Lacken durch Einarbeitung benutzt werden und diese mit attraktiven Eigenschaften wie elektrischer Leitfähigkeit, Antistatik oder weitgehender Undurchlässigkeit für Wärmestrahlung ausstatten. Nanoskaliges Antimon-Zinn-Oxid (ATO), Vanadiumoxid (gemäß EP 0 795 565 B1) sowie entsprechender Kohlenstoff (C-Nanotubes, C-Nanofibres) zeigen gemäß verfügbarer Produktliteratur ein ähnliches Eigenschaftsprofil wie Nano@ITO, nanoskalige Ferritpartikel absorbieren Mikrowellen. Nanoskalige Silberpartikel sind in der Lage, aufgrund ihrer hohen spezifischen Oberfläche schon bei

geringem Massenanteil einen stetigen Strom an Silberionen an die sie umgebende Matrix abzugeben und diese solcherart antimikrobiell auszustatten. Im Gegensatz zur bioziden Ausrüstung eines Pulverlackes, welcher, wie beispielsweise US 5,980,620 A offenbart, mit einem homogen in der Matrix der Beschichtung verteilten organischen Biozid, etwa
5 einem polychlorierten Aromaten als Wirkstoff, ausgestattet ist, bieten die äußerst fein, aber doch heterogen verteilten nanoskaligen Silberpartikel die Gewähr dafür, dass die biozide Wirkung der Pulverbeschichtung der Lebensdauer der Beschichtung gleichkommt, da ein Verlust der Wirkung infolge Migrierens der Partikel an die Oberfläche mit anschließendem Wirkstoffverlust ausgeschlossen ist und die Partikel, wie
10 Langzeitstudien erbrachten, auch im Verlauf von Jahren nicht aufgezehrt werden. Nanoskaliges Zirkoniumdioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Bariumsulfat wie auch entsprechende Tonminerale vermögen Pulverlackformulierungen eine ganz wesentlich verbesserte Härte und Kratzfestigkeit zu verleihen. Verwendet man Mischoxide des Siliziums und Aluminiums, ist es möglich, über die Wahl des Verhältnisses zwischen den
15 Elementen Silizium und Aluminium den optischen Brechungsindex der Partikel im Rahmen der Werte für die Oxide des reinen Siliziums bzw. Aluminiums zu variieren und ihn solcherart an jenen der umgebenden Kunstharzmatrix anzugleichen. Auf diese Weise gelingt es, anorganisch verstärkte und dennoch hochtransparente Massen bereitzustellen. Diese beispielhaft genannten Stoffe sind somit in der Lage, Lacküberzüge generell und
20 damit auch Pulverbeschichtungen mit hochgeschätzten, neuartigen Eigenschaften zu versehen.

Den Produktangaben zu Nano@ITO folgend wurde versucht, durch Zusatz von Nano@ITO zu einer Pulverlackformulierung, welche im Übrigen dem Stand der Technik
25 entsprach, IR-absorbierendes Pulverlackmaterial herzustellen. Es wurde erwartet, dass aufgrund des Absorptionsverhaltens eine solche Pulverlackformulierung besonders rasch und/oder bei verminderter Strahlerleistung durch IR-Strahlung härter sein sollte.

Dazu wurden die verwendeten Pulverlackrohstoffe – Bindemittelkomponenten, Pigmente,
30 Füllstoff, Additive wie Verlaufsmittel und Härtungsbeschleuniger - zusammen mit dem Nano@ITO dem Stande der Technik entsprechend zunächst in einem hochtourigen Mischer innigst miteinander vermengt und anschließend extrudiert; die Einbringung der Partikel in den Pulverlack erfolgte somit auch in Analogie zu dem in der bereits genannten WO 02/051922 A2 mit „Schmelzextrusion“ („Melt Extrusion“) bezeichneten

Verfahren. Der weitere Ablauf der Herstellung des Pulverlackes und seine Applikation und Aushärtung auf Musterblechen in einer IR-Härtungsanlage verliefen gemäß dem Stand der Technik.

- 5 In Anlehnung an das in oben genanntem Dokument mit „Mischen in der Schmelze“ („Melt Blending“) bezeichnete Verfahren wurde darüber hinaus in einem dem obigen Procedere vorangehenden Schritt der Versuch unternommen, die Einbringung des Nano®ITO in den Pulverlack dadurch zu verbessern, dass dieses dem als Bindemittelkomponente dienenden Polyesterharz, welches sich bei ~ 180°C in
10 geschmolzener Form in einem Rundkolben befand, zugesetzt und eine Stunde lang eingerührt wurde. Nach Beendigung des Einrührens wurde das Harz in Analogie zur Lehre der obigen Schrift abgegossen und weiter verarbeitet.

- Diese Versuche erbrachten, dass zur Erzielung einer merklich forcierten IR-Härtung
15 relativ hohe Einsatzmengen an Nano®ITO erforderlich sind. Überdies wiesen die Musterbleche mit den betreffenden Überzügen – egal, nach welchem Verfahren erzeugt – ein sehr inhomogenes Oberflächenbild auf, welches sich nicht durch Reduktion der zur Härtung verwendeten Strahlungsenergie beeinflussbar zeigte. Auch eine Steigerung der Mischintensität bei der Herstellung der Trockenmischung und/oder eine Zweitextrusion
20 brachten keine nennenswerte Verbesserung des Ergebnisses. Offenbar sind die gängigen Prozesse des Einrührens, des mechanischen Vormischens und Extrudierens wenig geeignet, selbst als „redispergierbar“ bezeichnete Nanopartikel in angemessener Weise in Pulverlacken zu verteilen. Es ist davon auszugehen, dass auch nanoskalige Partikel anderer chemischer Zusammensetzung nach den Verfahrensschritten gemäß dem Stande
25 der Technik nur unregelmäßig und lückenhaft in Pulverlackformulierungen verteilbar sind.

- Gemäß der Offenbarung der DE 198 57 316 A1 werden nanoskalige anorganische Feststoffteilchen, wie beispielsweise Hydroxide oder Oxide des Siliziums, Aluminiums,
30 Titans u. ä., welche in Form von Pulvern erhältlich sind, in sauer stabilisierte Sole übergeführt, welche anschließend mit einer Mischung aus GPTS (=Glycidoxypropyltrimethoxysilan) und TEOS (=Tetraethoxysilan) umgesetzt werden, wobei die besagten Teilchen eine epoxyfunktionelle Hydrolysathülle erhalten. Diese solcherart hergestellten sogenannten „Beschichtungssole“ mit oberflächlich modifizierten Teilchen werden im

Anschluss daran mit epoxyfunktionellen Mono-, Oligo- oder Polymeren vermischt und dienen als – einzubrennender – Decklack für die Pulverbeschichtung.

Die beschriebene Ultrabeschallung der Partikel in einer niedrigviskosen Flüssigkeit ist
5 gewiss wesentlich effizienter zur Herstellung eines nanodispersen Sols wie die Verfahren
der drei vorgenannten Dokumente. Der Nachteil der nach dem beschriebenen Verfahren
hergestellten Massen liegt darin, dass es nach dem Applizieren und Einbrennen des
Pulverlackes ein weiteres Beschichtungssystem braucht, um zu Überzügen mit
Kratzfestigkeit und Härte zu kommen. Nachteilig ist weiterhin, dass es sich bei diesem
10 zusätzlich zu applizierenden Überzug um ein Flüssigsystem handelt, so dass neben einer
Anlage zur Aufbringung von Pulverlack eine weitere zur Aufbringung eines
Flüssigsystems erforderlich ist.

Eine Übertragung des obigen Verfahrens auf Pulverlacke stellt keinen gangbaren Weg
15 dar, da es nicht möglich ist, die bei Raumtemperatur festen Pulverlackbindemittel und die
obgenannten Beschichtungssole ineinander zu lösen, wie das bei den geoffenbarten
Zusammensetzungen der Fall ist.

Es ist wohlbekannt, dass Nanopartikel, die in Pulverform gewonnen werden, sehr leicht
20 agglomerieren. Nanopartikel in derartigen Agglomeraten sind oftmals irreversibel
aneinander gebunden und können durch klassische Methoden nur mit hohem Aufwand,
wenn überhaupt, in einen nanodispersen Zustand gebracht werden. Da bei der
Pulverlackherstellung nur feste Rohstoffe eingesetzt werden können, ist es somit
ökonomisch unmöglich, Nanopartikel nanodispers in Pulverlacke einzubringen. Nano-
25 partikel werden allerdings häufig in flüssigen Medien hergestellt, wodurch Nukleation
(Keimbildung) und Wachstum genau kontrolliert werden können. In flüssiger Phase
können die Nanopartikel an einer Agglomeration gehindert und stabile nanodisperse
Flüssigkeiten hergestellt werden. Allerdings sind derartige Flüssigkeiten bei der
Herstellung von Pulverlacken gemäß dem Stand der Technik nicht einsetzbar.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen,
nach welchem nanopartikuläre Zusätze - als Funktionsträger - in einer solchen Weise in
als Bindemittel für Pulverlacke dienende Polyesterharze und in weiterer Folge in
Pulverlackformulierungen eingebracht werden können, dass sie effizient verteilt sind und

daher eine sparsame Verwendung jener Zusätze ermöglichen. Eine Aufgabe der Erfindung besteht ferner in der Bereitstellung von Pulverbeschichtungen, die sich visuell und in ihren lacktechnischen Eigenschaften einheitlich darstellen.

- 5 Die Aufgabe zur Bereitstellung eines entsprechenden Verfahrens zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass die nanoskaligen Zusatzstoffe in Form einer Suspension in einer flüssigen äußeren Phase in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese eingeführt werden. Nach einer besonders
10 vorteilhaften Ausgestaltung dieses Verfahrens ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass die nanoskaligen Zusatzstoffe in der Anfangsphase der Harzsynthese eingeführt werden.

- Mit dieser Verfahrensführung ist es erfindungsgemäß möglich, unter weitgehender Vermeidung von oben angegebenen Nachteilen auf einfache und sehr wirksame Weise,
15 gewünschte Nanopartikel ohne Auftreten von Agglomerationen derselben in das Polyesterharz einzuarbeiten, so dass die Nanopartikel schließlich auch in nanodisperser Verteilung im Harz enthalten sind. Dadurch ist die Voraussetzung geschaffen, dass die im Pulverlack enthaltenen nanoskaligen Zusatzstoffe ihre jeweils ihnen innewohnende gewünschte Wirkung optimal entfalten und damit dem Pulverlack die jeweils gewünschte
20 Eigenschaft verleihen können.

- Weitere vorteilhafte Merkmale und Ausgestaltungen des Verfahrens gemäß der Erfindung zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke sind in den Unteransprüchen 3 bis 24
25 gekennzeichnet und ergeben sich aus der Beschreibung und den Beispielen.

- Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung einer Pulverlackformulierung auf Basis von Polyesterharzen als Bindemittelkomponente sowie gegebenenfalls von für Pulverlacke üblichen Pigmenten, Füllstoffen und Additiven.
30 Dieses Verfahren ist gemäß der Erfindung dadurch gekennzeichnet, dass verfahrensgemäß nach einem der Ansprüche 1 bis 24 hergestellte Polyesterharze eingesetzt werden, die nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthalten.

Werden solcherart erfindungsgemäß hergestellte Polyesterharze für die Herstellung von Pulverlacken herangezogen, resultiert die Möglichkeit, Pulverlacke – verglichen mit der zuvor beschriebenen „trockenen“ Methode - mit wesentlich geringerem Materialeinsatz effizient mit Funktionalität schaffenden Nanopartikeln auszustatten, wobei die damit

5 herstellbaren Pulverbeschichtungen visuell und in ihren lacktechnischen funktionalen Eigenschaften einheitlich sind.

Die Erfindung betrifft auch eine Pulverlackformulierung auf Basis von Polyesterharzen als Bindemittelkomponente sowie gegebenenfalls von für Pulverlacke üblichen

10 Pigmenten, Füllstoffen und Additiven, welche Pulverlackformulierung dadurch gekennzeichnet ist, dass sie in der Bindemittelmatrix nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthält. Nur die nanodisperse Verteilung erlaubt eine maximale Ausnutzung der nano-spezifischen Eigenschaften.

15 Weitere vorteilhafte Merkmale und Ausgestaltungen der Pulverlackformulierung gemäß der Erfindung sind in den Unteransprüchen 27 bis 39 gekennzeichnet und ergeben sich aus der Beschreibung und den Beispielen.

Polyesterharze als Bindemittel für Pulverlacke sind seit Jahrzehnten Stand der Technik.

20 Den verwendeten Rohstoffen gemäß sind sie in erster Linie carboxyl- und /oder hydroxylfunktionell und können beispielsweise in Kombination mit polyfunktionellen Epoxid- oder Isocyanatverbindungen oder aber auch β -Hydroxyalkylamiden zur Herstellung hitzehärtbarer Pulverbeschichtungen verwendet werden. Beispielhaft sei die DE 2 163 962 A1 genannt, welche hitzehärtbare Pulverbeschichtungen auf der Basis

25 carboxylfunktioneller Polyester offenbart. Hitzehärtbare Pulverbeschichtungen auf der Basis hydroxylfunktioneller Polyester offenbart beispielsweise die DE 2 105 777 A1.

Neben diesen - gesättigten - Polyesterharzen für hitzehärtbare Pulverbeschichtungen sind auch ungesättigte für strahlenhärtbare Beschichtungen im Gebrauch. Zitiert sei hier

30 beispielsweise die DE 4 432 645 A1.

Weiters können die bei der Herstellung des Polyesters primär anfallenden endständigen Carboxyl- und/oder Hydroxylgruppen dazu benutzt werden, durch Umsetzung mit beispielsweise epoxid- oder isocyanthaltigen Intermediates die genannten

Funktionalitäten in den betreffenden Polyester einzubringen. Verwiesen sei beispielhaft auf WO 95/25762 A1, die daneben auch als Offenbarung für semikristalline Polyesterharze zu betrachten ist (überwiegend werden als Bindemittel für Pulverbeschichtungen amorphe Polyesterharze verwendet) sowie EP 0 741 763 A1.

5

Den genannten Schriften können die zur Herstellung der Polyester geeigneten Ausgangsstoffe und Verfahren entnommen werden.

EP 1 236 765 A1 beschreibt die Herstellung von Dispersionen mit einer fließfähigen äußeren Phase, polymerisierbare Monomere, Oligomere und/oder Polymere enthaltend,
10 und einer dispersen Phase, bestehend aus nanoskaligem amorphem Siliziumdioxid. Insbesondere Dispersionen, bei welchen – den Beispielen zufolge – die Siliziumdioxidpartikel durch Umsetzung mit Alkoxysilanen an ihrer Oberfläche organisch modifiziert wurden, können gemäß der Offenbarung dieser Schrift zur Herstellung polymerer Werkstoffe mit hohen Gehalten an amorpher Kieselsäure als
15 Füllstoff verwendet werden. Ein hoher Füllstoffgehalt wirkt sich bekanntlich in zahlreichen Anwendungen positiv auf die bruchmechanischen Eigenschaften und das elektrische Isolationsvermögen von Werkstoffen aus. Keine Angaben macht EP 1 236 765 A1 darüber, wie Nano®ITO oder andere hochspezifische und –effiziente Nanopartikel nanodispers in Pulverlacke so eingebracht werden können, dass das
20 Potential dieser Partikel bestmöglich ausgeschöpft werden kann und bei den – häufig geringfügigen – Zusatzmengen dieser Teilchen erkennbare Inhomogenitäten der resultierenden Pulverbeschichtungen vermieden werden können.

Bei der fließfähigen äußeren Phase der erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen
25 handelt es sich in einfachster Weise um Wasser. Da zahlreiche Nanopartikel nach nasschemischen Methoden in wässrigen Lösungen erzeugt werden, ist Wasser als äußere Phase besonders nahe liegend. Das dem Reaktionsansatz mit der Dispersion zugeführte Wasser verlässt den Reaktor mehrheitlich vor, teilweise ab Beginn der Veresterungsreaktion als Dampf und vermehrt somit die Menge des bei der Veresterung
30 anfallenden Nebenproduktes Wasser.

Lösungsmittel, welche sich zur Synthese der erfindungsgemäßen Polyester neutral verhalten, stellen eine weitere Gruppe an erfindungsgemäß verwendbaren Flüssigkeiten dar. Beispiele sind aromatische Kohlenwasserstoffe, niedere Alkohole, Ether oder auch

Ketone. Aus ökologischen wie auch ökonomischen Gründen wird ihre Verwendung allerdings weniger bevorzugt. So wie zuvor für Wasser beschrieben, werden auch Lösemittel aus dem Ansatz durch Verdampfen entfernt.

- 5 Weiters kann es sich bei der fließfähigen äußeren Phase um flüssige Stoffe handeln, welche als Reaktionsteilnehmer bei der Polyestersynthese ohnehin zum Einsatz kommen. Beispiele dafür sind bei Raumtemperatur flüssige Diole wie Ethandiol 1,2, Propandiol 1,2 und Propandiol 1,3, 2-Methylpropandiol 1,3, Butandiol 1,4, Pentandiol 1,5 und 3-Methylpentandiol 1,5. Darüber hinaus können auch Diole oder Polyole, welche bei
- 10 Raumtemperatur fest, mit Wasser oder niedrigem Alkohol vermischt aber flüssig sind, wie beispielsweise 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 oder Cyclohexandimethanol mit Wasser oder Cyclohexandimethanol mit Methanol, verwendet werden. Eine weitere Möglichkeit stellen die Ester von Dicarbonsäuren mit niedrigen Alkoholen, beispielsweise Adipinsäuredimethylester, Glutarsäuredimethylester oder Bernsteinsäuredimethylester,
- 15 dar. Auch die inneren Ester von Hydroxycarbonsäuren wie ϵ -Caprolacton oder γ -Butyrolacton bieten sich als äußere fließfähige Phase an. Diese Reaktionsteilnehmer werden überwiegend – ausgenommen die alkoholischen Komponenten aus Carbonsäureestern - in das entstehende Harz eingebaut, es besteht also kaum Notwendigkeit zur Verdampfung von Flüssigkeiten, was seitens des Energiebedarfes zur
- 20 Harzherstellung vorteilhaft ist.

- Die zum erfindungsgemäßen Einsatz der nanoskaligen Zusätze benötigten Dispersionen können zumeist vom Hersteller dieser Stoffe bezogen werden und stellen die bevorzugte Quelle für nanodisperse Präparationen dar. Wo dies in Einzelfällen nicht möglich ist,
- 25 können auch vom Anwender selbst entsprechende Dispersionen in geeigneten flüssigen Phasen mit gutem Erfolg hergestellt werden. Geeignete Dispergiermaschinen hierfür sind beispielsweise Dissolver oder Perlmühlen, ggf. in Kombination mit Ultraschall. Der Stand der Technik wird beispielsweise bei A. Goldschmidt / H.-J. Streitberger, BASF-Handbuch Lackiertechnik, Vincentz-Verlag, 2002, beschrieben. Bevorzugt werden
- 30 Nanopartikel in einer „bottom up“ Synthese direkt nanodispers durch Nukleation und gesteuertes Wachstum in der flüssigen Phase hergestellt und stabilisiert. So wird die Agglomeration von Anfang an verhindert.

Die dem Polyester und somit dem letztendlichen Pulverlack zuzusetzenden Mengen an nanoskaligen Funktionsträgern sind äußerst variabel – sie umfassen einen sich über mindestens 3 Zehner-Potenzen erstreckenden Konzentrationsbereich - und hängen primär von der Art des betreffenden Zusatzes und dem angestrebten Effekt ab.

5

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Nutzen der Erfindung detaillierter darstellen, ohne sie auf die hier beschriebenen Ausführungen zu beschränken. Die Erfindung wird zwar in den Beispielen jeweils nur an Hand einer Polyesterformulierung und sehr ähnlicher Pulverlackformulierungen näher erläutert, doch sei dazu bemerkt, dass auch
10 andere Polyester- und/oder Pulverlackformulierungen einsetzbar sind, ohne dass diese von geringerem Wert wären.

Vergleichsbeispiel A – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz - nicht erfindungsgemäß:

15 In einem beheizbaren 2-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Temperaturfühler, partieller Rückflusskolonne, Destillationsbrücke und Inertgaseinleitung (Stickstoff) wurden 482,16 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 37,25 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 20 g Wasser und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Unter Rühren wurden dann 722,70 g
20 Terephthalsäure, 65,76 g Adipinsäure sowie 0,1%, bezogen auf die Gesamtmenge des fertigen Harzes, Sn-haltigen Katalysators zugesetzt und die Massetemperatur schrittweise auf 240°C erhöht. Die Reaktion wurde bei dieser Temperatur fortgesetzt, bis kein Destillat mehr entstand. Unter reduziertem Druck (~30 kPa) wurde dann die Reaktion fortgeführt, bis die Säurezahl des hydroxyfunktionellen Polyesterharzes ~ 7 mg KOH / g
25 Polyesterharz betrug.

Anschließend wurde die Temperatur im Reaktionsgefäß auf 190°C abgesenkt und dem hydroxyfunktionellen Polyester 153,70 g Trimellitsäureanhydrid zugesetzt. Unter Rühren wurde die Mischung 70 Minuten lang bei dieser Temperatur gehalten und anschließend in eine Blechtasse entleert, wo sie unter Erkalten erstarrte. Das fertige Harz
30 hatte letztlich die Säurezahl 72,6 mg KOH / g Polyesterharz.

Vergleichsbeispiel B – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz - nicht erfindungsgemäß:

In einem beheizbaren 2-l-Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Temperaturfühler und Inertgaseinleitung (Stickstoff) wurden 1146 g granuliertes Polyesterharz gemäß Vergleichsbeispiel A schonend auf 180°C erhitzt. In die entstandene Schmelze wurde gemäß der Lehre von WO 02/051922 A1 („Melt Blending“) 3 g trockenes, festes
5 Nano@ITO (nanokristallines Zinn-dotiertes Indium-Oxid der Fa. Nanogate Technologies) eingebracht und eine Stunde lang bei gleich bleibender Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung in eine Blechtafel entleert, wo sie unter Erkalten erstarrte.

Beispiel 1 – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz mit nanoskaligem und nanodispersem
10 Nano@ITO - erfindungsgemäß:

In dem im Vergleichsbeispiel A beschriebenen Reaktionsgefäß wurden die Glykole wie zuvor angegeben vorgelegt und unter Zusatz von 20 g Wasser und 1,55 g einer 25%igen nanodispersen Suspension von Nano@ITO in Wasser (Fa. Nanogate Technologies) und
15 Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Das weitere Vorgehen zur Herstellung des Polyesters verlief dann in völliger Analogie zum Vergleichsbeispiel. Das fertige Harz hatte letztlich die Säurezahl 72,2 mg KOH / g Polyesterharz und wies einen Anteil von 0,03% Nano@ITO auf.

20 Beispiel 2 – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz mit nanoskaligem und nanodispersem Nano@ITO - erfindungsgemäß:

In dem im Vergleichsbeispiel A beschriebenen Reaktionsgefäß wurden 482,16 g 2,2-Dimethylpropanediol 1,3 und 36,09 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 20 g
25 Wasser und 1,55 g einer 25%igen nanodispersen Suspension von Nano@ITO in Ethylenglykol (Fa. Nanogate Technologies) und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Das weitere Vorgehen zur Herstellung des Polyesters verlief dann in völliger Analogie zum Vergleichsbeispiel A. Das fertige Harz hatte letztlich die Säurezahl 72,5 mg KOH / g Polyesterharz und wies einen Anteil von
30 0,03% Nano@ITO auf.

Beispiel 3 – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz mit nanoskaligem und nanodispersem Kohlenstoff (C-Nonotubes) - erfindungsgemäß:

In dem im Vergleichsbeispiel A beschriebenen Reaktionsgefäß wurden 482,16 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 37,25 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 38,64 g einer 1%igen nanodispersen Suspension von C-Nanotubes in Wasser (Fa. Nanoledge) und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Das weitere Vorgehen zur Herstellung des Polyesters verlief dann in völliger Analogie zum Vergleichsbeispiel A. Das fertige Harz hatte letztlich die Säurezahl 72,8 mg KOH / g Polyesterharz und wies einen Anteil von 0,03% C-Nanotubes auf.

Beispiel 4 – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz mit nanoskaligem und nanodispersen Silber/Titandioxid - erfindungsgemäß:

In dem im Vergleichsbeispiel A beschriebenen Reaktionsgefäß wurden 482,16 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 37,25 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 154,54 g einer 20%igen nanodispersen Suspension von Silber/Titandioxid in Wasser (Fa. ItN Nanovation GmbH) und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Das weitere Vorgehen zur Herstellung des Polyesters verlief dann in völliger Analogie zum Vergleichsbeispiel A. Das fertige Harz hatte letztlich die Säurezahl 71,0 mg KOH / g Polyesterharz und wies einen Anteil von 2,34% Silber/Titandioxid auf.

Unter Verwendung dieser – zuvor auf eine Korngröße von ca. < 3 mm zerkleinerten – Polyesterharze wurden nach dem folgenden Rezeptschema Pulverlacke hergestellt. Die Vergleichsbeispiele C, D und E enthalten lediglich Polyester aus den Vergleichsbeispielen A und B als Polyesterkomponente, für die Formulierung der Beispiele 5 – 8 wurden die Polyester aus dem Beispielen 1 – 4 herangezogen.

25

Die nachstehende Tabelle 1 beschreibt die Zusammensetzung der Pulverlackformulierungen mit den Nummern C, D und E (Vergleichsbeispiele, nicht erfindungsgemäß) und 5 – 8 (Beispiele, erfindungsgemäß).

Tabelle1:

Rohstoff	Pulverlack-Formulierung Nr.						
	C	D	E	5	6	7	8
Polyester Vergleichsbeispiel A	382,9	382,0	--	--	--	--	--
Polyester Vergleichsbeispiel B	--	--	383,0				
Polyester Beisp. 1	--	--	--	383,0	--	--	--
Polyester Beisp. 2	--	--	--	--	383,0	--	--
Polyester Beisp. 3	--	--	--	--	--	383,0	--
Polyester Beisp. 4	--	--	--	--	--	--	385,0
Nano-ITO (trocken, fest) ¹⁾	0,1	1,0	--	--	--	--	--
Araldit GT 6063	340,7	340,7	340,7	340,7	340,7	340,3	341,0
Reafree C4705-10	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Dyhard MI-C	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
Lanco Wax TF 1830	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Tinuvin 144	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bayferrox 3920	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	--
Titan Tiona RCL 696	197,6	197,6	197,6	197,6	197,6	197,6	61,0
China Clay Extra ST, gemahlen	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Bayferrox 943	--	--	--	--	--	--	4,6
Paliothiol Gelb L 0962	--	--	--	--	--	--	8,2
Heliogen Grün	--	--	--	--	--	--	1,0
Hydrocarb 90	--	--	--	--	--	--	123,5

¹⁾ nanokristallines Zinn-dotiertes Indium-Oxid der Fa. Nanogate Technologies

5 Zahlenangaben: Rohstoffmengen in Gramm

Die Ansätze der obigen Formulierungen C, D und E (Vergleichsbeispiele C, D und E) sowie 5 - 8 (Beispiele, erfindungsgemäß) wurden in einem Labormischer Prism Pilot 3 eine Minute lang bei 1500 U/min. gemischt und anschließend auf einem Laborextruder der Type Theysohn TSK PCE 20/24D (Zonentemperaturen 40/60/80/80°C) bei 400 U/min. extrudiert. Anschließend wurden die erhaltenen Extrudate gebrochen und auf eine Kornfeinheit < 100 µm gemahlen.

Die so erhaltenen Pulverlacke – ausgenommen Beispiel 8 - wurden mit einer Gema Easy Tronic Beschichtungsanlage auf Prüfplatten aus MDF appliziert (finale Schichtdicke ca. 80 µm). Die Formulierung nach Beispiel 8 wurde statt dessen auf Prüfbleche aus Aluminium aufgebracht. Anschließend wurden die Prüfplatten mit den Formulierungen C - E und 5 - 7 der Aushärtung durch mittel- bis langwellige IR-Strahlung in einer elektrisch betriebenen Härungsanlage - 4 Strahler der Fa. Heraeus (2 Carbonstrahler Mittelwelle, 2 herkömmliche Strahler Mittelwelle), beide quer zur Förderrichtung angebracht und mit einer maximalen Strahlertemperatur < 1000°C - zugeführt. Die Bandgeschwindigkeit wurde so gewählt, dass die Proben die Härungsstrecke in rd. 3,5 Minuten passierten. Für die ersten 30 Sekunden lag die Oberflächentemperatur bei ca. 100°C, danach bei durchschnittlich 135°C.

Die visuelle Beurteilung der Prüfbleche mit den Formulierungen C und insbesondere D und E erbrachte ein stark inhomogenes Oberflächenbild mit Nadelstichen und Stippen. Die erfindungsgemäßen Formulierungen 5 - 7 machten einen einheitlichen optischen Eindruck.

Die nachstehende Tabelle 2 beschreibt die Chemikalienresistenz der betreffenden Probanden gegen die Einwirkung eines Lösungsmittels (Methylethylketon). Das Merkmal der Chemikalienbeständigkeit dient zur Beurteilung der durch das Einbrennen erzielten Vernetzungsdichte des Pulverlackes.

Tabelle 2:

Pulverlack-Formulierung Nr.	Chemikalienbeständigkeit [min]
C	<1
D	1
E	2
5	>10
6	>10
7	>10

Durchführung: auf die zu prüfende Fläche wird bei Raumtemperatur Methylethylketon aufgetropft und die Zeit in Minuten gemessen, nach welcher der Lack mit einem Zellstoff-Tuch unter mäßigem Druck ggf. zumindest teilweise vom Untergrund weggewischt werden kann. Widersteht der Pulverlack dem Lösungsmittel 10 Minuten lang, wird der Test beendet, die Prüfung gilt als bestanden.

Beim Vergleichsbeispiel C (der Zusatz von 0,01% Nano@ITO erfolgte nicht erfindungsgemäß) wird durch die Wärmebehandlung in der Härungsanlage keinerlei Härtung erzielt (der Pulverlack lässt sich abwaschen). Eine Steigerung der Zusatzmenge in D auf das Zehnfache (0,1% Nano@ITO im Pulverlack) im Vergleich zum Vergleichsbeispiel C sowie im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Beispielen 5 und 6 bewirkt eine marginale, aber immer noch völlig unzureichende Härtung. Das Vergleichsbeispiel E – enthält ebenso 0,1% Nano@ITO im Pulverlack wie Vergleichsbeispiel C – lässt im Vergleich zu diesem eine tendenzielle Verbesserung erkennen, doch ist auch hier von Härtung nicht zu sprechen.

Die Prüfbleche mit der Pulverlackformulierung Nr. 8 – sie enthalten carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz mit nanoskaligem und nanodisperssem Silber/Titandioxid – wurden im Umluftofen 10 Minuten lang bei 150°C eingebrannt. Die antimikrobielle Wirkung (Bakterien, Pilze, Hefen) der Beschichtung aus obiger Formulierung wurde vom Institut Fresenius (Taunusstein, Hessen) in Anlehnung an ASTM Standard E2180 bestätigt.

Beispiel 9 – carboxylgruppenhaltiges Polyesterharz mit nanoskaligem und nanodisperssem Ferrit (Fe_3O_4) - erfindungsgemäß:

In dem im Vergleichsbeispiel beschriebenen Reaktionsgefäß wurden 482,16 g 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 und 37,25 g Ethylenglykol vorgelegt und unter Zusatz von 53,27 g einer 11%igen nanodispersen Suspension von nanoskaligem Ferrit (Fe_3O_4) in Wasser (Caesar Institut, Bonn) und Erwärmen auf maximal 140°C unter Stickstoffatmosphäre aufgeschmolzen. Das weitere Vorgehen zur Herstellung des Polyesters verlief dann in völliger Analogie zum Vergleichsbeispiel A. Das fertige Harz hatte letztlich die Säurezahl 71,3 mg KOH / g Polyesterharz und wies einen Anteil von 0,45% Fe_3O_4 auf.

- Unter Verwendung dieses - zuvor auf eine Korngröße von ca. < 3 mm zerkleinerten - Polyesterharzes wurden nach folgendem Rezeptschema Pulverlacke hergestellt. Die nachstehende Tabelle 3 beschreibt die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen
- 5 Pulverlack-Formulierungen mit den Nummern 10 -12.

Tabelle 3:

Rohstoff	Pulverlack-Formulierung Nr.		
	10	11	12
Polyester	--	203,7	387,0
Vergleichsbeispiel 1			
Polyester Beisp. 9	407,4	203,7	20,4
Araldit GT 7220	271,6	271,6	271,6
Dyhard MI-C	6,0	6,0	6,0
Lanco Wax TF 1830	15,0	15,0	15,0
Titandioxid Kronos 2310	300,0	300,0	300,0

- 10 Zahlenangaben: Rohstoffmengen in Gramm

Patentansprüche:

5

1. Verfahren zur Herstellung von nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt
enthaltenden Polyesterharzen als Bindemittel für Pulverlacke, dadurch
gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Zusatzstoffe in Form einer Suspension in einer
10 flüssigen äußeren Phase in den Reaktionsansatz im Zuge der Harzsynthese eingeführt
werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen
Zusatzstoffe in der Anfangsphase der Harzsynthese eingeführt werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige
Phase Wasser ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige
20 Phase sich zur Synthese der Polyesterharze neutral verhaltende Lösungsmittel, wie
beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, niedere Alkohole, Ether oder Ketone
sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige
25 Phase bei der Polyestersynthese zum Einsatz kommende Reaktionsteilnehmer sind.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige Phase
bei Raumtemperatur flüssige Diole, wie Ethanol 1,2, Propandiol 1,2, Propandiol 1,3,
2-Methylpropandiol 1,3, Butandiol 1,4, Pentandiol 1,5, 3-Methylpentandiol 1,5 sind.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige Phase
mit Wasser oder niederen Alkoholen vermischte Diole oder Polyole sind.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige Phase mit Wasser vermisches 2,2-Dimethylpropandiol 1,3 oder Cyclohexandimethanol ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige Phase mit Methanol vermisches Cyclohexandimethanol ist.
10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige Phase Ester von Dicarbonsäuren mit niedrigen Alkoholen, wie Adipinsäuredimethylester, Glutarsäuredimethylester oder Bernsteinsäuredimethylester sind.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die äußere flüssige Phase die inneren Ester von Hydroxycarbonsäuren, wie ϵ -Caprolacton oder γ -Butyrolacton sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff nanokristallines Zinn-dotiertes Indium-Oxid (Nano-Indiumzinnoxid) eingesetzt wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Antimon-Zinn-Oxid und/oder Vanadiumoxid eingesetzt wird.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskalige Zusatzstoffe C-Nanotubes oder C-Nanofibres eingesetzt werden.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Ferritpartikel eingesetzt werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Silberpartikel eingesetzt werden.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Silber/Titandioxid eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Titandioxid eingesetzt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als
5 nanoskaliger Zusatzstoff Zinkoxid eingesetzt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Zirkoniumdioxid eingesetzt wird.
- 10 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Siliziumdioxid eingesetzt wird.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Aluminiumoxid eingesetzt wird.
- 15 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als nanoskaliger Zusatzstoff Bariumsulfat eingesetzt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als
20 nanoskalige Zusatzstoffe Tonminerale eingesetzt werden.
25. Verfahren zur Herstellung einer Pulverlackformulierung auf Basis von Polyesterharzen als Bindemittelkomponente sowie gegebenenfalls von für Pulverlacke üblichen Pigmenten, Füllstoffen und Additiven, dadurch gekennzeichnet,
25 dass verfahrensgemäß nach einem der Ansprüche 1 bis 24 hergestellte Polyesterharze eingesetzt werden, die nanoskalige Zusatzstoffe nanodispers verteilt enthalten.
26. Pulverlackformulierung auf Basis von Polyesterharzen als Bindemittelkomponente sowie gegebenenfalls von für Pulverlacke üblichen Pigmenten, Füllstoffen und
30 Additiven, wobei die Pulverlackformulierung nanoskalige Zusatzstoffe enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Zusatzstoffe in der Bindemittelmatrix der Pulverlackformulierung nanodispers verteilt enthalten sind.

27. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie nanokristallines Zinn-dotiertes Indium-Oxid (Nano-Indiumzinnoxid) enthält
28. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als
5 nanoskaligen Zusatzstoff Antimon-Zinn-Oxid und/oder Vanadiumoxid enthält.
29. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskalige Zusatzstoffe C-Nanotubes oder C-Nanofibres enthält:
- 10 30. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Ferritpartikel enthält.
31. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Silberpartikel enthält.
15
32. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Silber/Titandioxid enthält.
33. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als
20 nanoskaligen Zusatzstoff Zirkoniumdioxid enthält.
34. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Siliziumdioxid enthält.
- 25 35. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Aluminiumoxid enthält.
36. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Titandioxid enthält.
30
37. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskaligen Zusatzstoff Bariumsulfat enthält.

38. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als nanoskalige Zusatzstoffe Tonmineralien enthält.
39. Pulverlackformulierung nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass sie als
5 nanoskaligen Zusatzstoff Zinkoxid enthält.